



WO 2004/01460

NTD64281M6

1

## Beschreibung

Elektrisches Vielschichtbauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

- 5 Die Erfindung betrifft ein elektrisches Vielschichtbauelement mit einem Schichtstapel aus übereinanderliegenden Dielektrikumsschichten, welche ein keramisches Material umfassen, und mit dazwischenliegenden, elektrisch leitfähigen Elektroden-
- 10 schichten. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Vielschichtbauelements.

- Aus der Druckschrift DE 197 19 174 A1 ist ein Bauelement der gattungsgemäßen Art bekannt, bei der der elektrische Widerstand der Dielektrikumsschichten einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist, und bei dem die Elektroden-schichten aus Aluminium hergestellt sind. Zur Herstellung eines solchen Vielschicht-Kaltleiters ist die Verwendung von uned-
- 15 len Metallen als Elektroden-schicht notwendig, da nur solche Metalle eine für die Funktion in einem PTC-Element notwendige Deckschicht an ihrer Oberfläche ausbilden, welche vom Sperrschichtabbau, solchen Elektroden-schicht und Dielektrikumsschicht beschädigt wird.

- Das bekannte Bauelement hat den Nachteil, daß das verwendete Aluminium bei den für Kaltleiter-Keramiken typischen Sinter-
- 20 temperaturen >1000°C nicht stabil ist und oxidiert. Die Elektroden-schichten weisen daher nach dem Sintern einen hohen Ohmschen Widerstand auf, welcher für einen Vielschicht-Kaltleiter unerwünscht ist.

- Derer hat das bekannte PTC-Bauelement den Nachteil, daß das Aluminium bei den hohen Sinter-temperaturen von > 1000 °C leicht in die Keramik eindiffundiert und die gewünschten Eigenschaften der PTC Keramik beeinträchtigt.
- 30

W10 00000100

PCT/JP02/01364

2

Des weiteren sind aus der Druckschrift DE 199 16 300 A1 Bauelemente der eingangs genannten Art bekannt, bei denen die Dielektrikumschichten aus einem piezoelektrischen Material ausgewählt sind. Die Elektroden-schichten sind aus einer Mischung von Silber und Palladium gefertigt.

Eine bekannten Bauelemente haben den Nachteil, daß die Materialien Silber und Palladium teuer in der Beschaffung sind. Leichter und billiger verfügbare Materialien, wie beispielsweise Kupfer, erfordern einen sehr hohen prozeßtechnischen Aufwand, um Kupfer nicht zu oxidieren.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein elektrisches Viellichtbauelement anzugeben, das es erlaubt, ein in den Elektroden-schichten verwendetes Metall vor Oxidation in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei hohen Temperaturen zu schützen.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß durch ein Viellichtbauelement nach Patentanspruch 1 erreicht. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung und ein Verfahren zur Herstellung der Erfindung sind den weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung gibt ein elektrisches Viellichtbauelement an, das einen Schichtstapel mit übereinanderliegenden Dielektrikumschichten umfaßt. Die Dielektrikumschichten enthalten ein keramisches Material und sind durch zwischen den Dielektrikumschichten abwechselnde, elektrisch leitfähige Elektroden-schichten voneinander getrennt. Wenigstens eine Elektroden-schicht umfaßt einen Körper, der von einer Schutzschicht bedeckt ist. Der Körper enthält ein Metall. Die Schutzschicht hat die Aufgabe, die Oxidation des Körpers zu verhindern bzw. zu verlangsamen. Als Schutzschicht kommt Metalle in Frage, die ein größeres Standard Elektrodenpotential aufweisen als das Metall im Körper, insbesondere Edelmetalle. Die Schutzschicht kann aber auch jede andere geeignete Verbindung darstellen, wie z.B. bor- oder siliziumhaltige Körper.

WUOCH00000000

PCT/JP02/01360

Als erfindungsgeräfe Vielachichtbauelemente können insbesondere Elektrodenstatorn, Heißeleiter, Varistoren und piezoelektrische Bauelemente in Betracht.

- 5 Das erfindungsgeräfe Vielachichtbauelement hat den Vorteil, daß die Schutzschicht aufgrund des in ihr enthaltenen Schutzmaterials den Körper vor ungewollter Oxidation schützt. Insbesondere ermöglicht die Erfindung die Verwendung von unedlen Metallen als Metall für den Körper. Die unedlen Metalle haben den Vorteil, daß sie billig und leicht verfügbar sind. Unter unedlen Metallen sind alle Metalle zu verstehen, deren Standard-Mikrochemopotential gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode bei 25°C negativ ist.

- 15 Darüber hinaus erlaubt das erfindungsgeräfe Bauelement die Anwendung von Prozeßschritten, bei denen das Bauelement während oder nach der Herstellung einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt ist. Aufgrund der Schutzschicht kann gegenüber einem Vielachichtbauelement ohne Schutzschicht entweder ein höherer Sauerstoffpartialdruck oder eine höhere Temperatur oder auch beides auf das Bauelement angewendet werden, ohne daß die Elektrodenabschichten vollständig oxidiert werden. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn das Vielachichtbauelement durch einen Sinterprozeß hergestellt wird. Bei Verwendung von unedlen Metallen in Elektrodenabschichten muß beim Sintern üblicherweise sehr genau auf einen gegenüber Luft verringerten Sauerstoffpartialdruck geachtet werden. Mit dem erfindungsgeräfen Bauelement ist es nun möglich, eine Sinterung bei relativ hohem Sauerstoffpartialdruck durchzuführen. Dadurch können Prozesse vereinfacht und Prozeßkosten eingespart werden.

- 20 Das erfindungsgeräfe Bauelement kann besonders vorteilhaft durch Gewinnsinterung von keramischen Grünscheiben und elektrisch leitenden Schichten hergestellt sein. Dadurch wird es in einem einfach durchzuführenden Prozeß ermöglicht, viele Schichten übereinander zu stapeln und in einem einzigen

WU 2004106

P1 000020106

4

Schritt an einem monolithischen Bauelement zu verbinden. Insbesondere erlaubt die Gemeinsamkeit von keramischen Grenzflächen mit Elektrodenabschichten das Ersetzen von Bauelementen mit sehr vielen Elektrodenabschichten, was beispielsweise bei Kondensatoren für eine hohe Kapazität, bei Widerstandskondensatoren für einen niedrigen Widerstand und bei piezoelektrischen Bauelementen für eine hohe mechanische Auslenkung genutzt werden kann.

- 10 Darüber hinaus können an den Außenflächen des erfindungsgegenständlichen Bauelements in einer verteilten Ausführungsform Außenelektroden angeordnet sein, die mit den Elektrodenabschichten kontaktiert sind. Dadurch ist es möglich, Vielschichtbauelemente herzustellen, die für die Oberflächenmontage geeignet sind. Geeignete Außenelektroden wären beispielsweise kappenartig an zwei gegenüberliegenden Seitenflächen des Rohlingsapfels angeordnete Elektroden, welche ohne weiteres mit den Leiterbahnen einer Leiterplatte in einer Oberflächenmontage verlotet werden können.

- 20 Eine weitere verteilte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, beschaltete Elektrodenabschichten mit verschiedenen Außenelektroden zu kontaktieren. Dadurch wird es möglich, die Elektrodenabschichten in Form von ineinandergreifenden Kompartimenten anzuordnen. Dadurch kann insbesondere bei Kondensatoren eine hohe Kapazität durch Parallelschalten verschiedener Wirkkapazitäten, bei Vielschicht-Widerständern ein reduzierter Grundwiderstand durch Parallelschalten mehrerer Teilwiderstände und bei piezoelektrischen Bauelementen eine erhöhte mechanische Auslenkung erreicht werden.

- Da die Anforderungen bestimmter Sinterprozesse bei Temperaturen ab 900°C zu geringen bis zu vorteilhaft, das Sintermaterial so auszuwählen, daß es auch bei Sinteremperaturen ab 900°C Oxidation des Körpers verweigert. Dadurch wird es möglich, keramische Vielschichtbauelemente mit unedlen Metallen in den Elektrodenabschichten zu realisieren, die ohne Schutzschicht

WO2004/000000

PCT/JP2004/000000

5

bei den oben genannten Sintertemperaturen oxidiert würden.  
Solche keramischen Bauelemente sind beispielsweise Dioden-  
röhren oder auch Vielschicht-Halbleiter.

- 6 Während für das Metall des Körpers insbesondere unedle Metalle in Betracht kommen, werden für das Schutzmaterial vorzugs-  
weise Edelmetalle verwendet, die die o.g. Temperaturstabilität bei Sinterung an Luft aufweisen. Insbesondere kommen als  
Edelmetalle für das Schutzmaterial Silber, Gold, Platin oder  
auch Palladium in Betracht. Aber auch andere Materialien, wie  
z.B. bor- oder siliziumhaltige Verbindungen, sind möglich.

- 7 Für den Körper geeignete Metalle sind beispielsweise Wolfram,  
Kupfer, Nickel, Chrom, Aluminium oder Titan. Das Metall Woll-  
fram ist beispielsweise auch als Zusatz geeignet zur Herstel-  
lung von Vielschicht-Halbleitern. Dies gilt ebenso für Chrom  
und Zink. Kupfer ist insbesondere für die Herstellung von  
Piezoelementen geeignet, während das Metall Nickel zusammen mit  
einer erdionengängigen Schutzschicht vorteilhafterweise bei  
20 Kondensatoren eingesetzt wird, wodurch die Prozessführung we-  
gen der dadurch möglichen Sinterung an Luft anstelle von Sin-  
terung bei reduzierter Sauerstoffkonzentration vereinfacht werden  
kann.

- 24 Zur Realisierung eines keramischen Vielschicht-Zellleiters  
ist es besonders vorteilhaft, wenn der obere Niederland der  
Halbleiterschichten einen positiven Temperaturkoeffizienten  
aufweist. Dies ist beispielsweise möglich durch Verwendung  
von Halbleiter-Keramiken. Eine geeignete Halbleiter-  
20 Keramik ist beispielsweise eine Bariumtitanat-Keramik der  
allgemeinen Zusammensetzung  $(Ba, Ca, Sr, Pb)TiO_3$ , die mit  
Donatoren und/oder Akzeptoren, beispielsweise mit Mangan und  
Natrium dotiert ist.

- 25 Bei Verwendung eines solchen Keramik werden die Sparschicht-  
haben bevorzugt Kontakte von unedlen Metalle wie Aluminium,  
Chrom oder Zink in den Elektrodenabschnitten verwendet. Es ist

Werkstoffe

PT10000100

6

- oder auch insbesondere Multilam aus Met. 1 für die Elektroden-  
schicht geeignet. Unter Sperrschichtabbau ist dabei zu ver-  
stehen, daß unedle Metalle an der Grenzschicht Elektro-  
den/Keramik oxidiert werden und die Ladungsträgerkonzentration  
in einer Schichtschicht zwischen Elektroden/Keramik und Dielek-  
trikumschicht dadurch erhöht wird (Grenzschicht-  
Handbuch). Dadurch wird ein besserer Kontakt aufgebaut,  
der für die Funktion eines Vielschicht-Kaltleiters notwendig  
ist. Die genannten Metalle würden jedoch ohne Schutzschicht  
bei einer Sinterung an Luft, wie sie für die einfache Realis-  
ierung von Vielschichtbauelementen notwendig ist, bei den  
für Halbleiter-Keramiken typischen Sinter temperatures voll-  
ständig oxidieren. Damit würden die Elektrodenverluste und  
die Keramik unbrauchbar, weil die oxidierten Elektroden-  
bestandteile aus der Grenzschicht Elektrode/Keramik in die Ke-  
ramik diffundieren. Die Sinterung in einer sauerstoffhaltigen  
Atmosphäre ist notwendig, um die korrosionsaktiven Schichten  
der Kaltleiter-Keramik beim Abkühlen nach dem Sintern aufzu-  
bauen. Mit Hilfe der Schutzschicht können aber die notwen-  
digen Sinterbedingungen eingestellt werden, ohne die Elektro-  
dencharakteristiken oder Zusätze zur Elektrode vollständig zu oxidi-  
eren.

- Vielschicht-Kaltleiter werden zum Zwecke der Sicherung von  
Komponenten oder Modulen vor hohen Strömen verwendet. Bei ei-  
nem plötzlichen ansteigenden Strom wächst der Widerstand der  
Vielschicht-Kaltleiter sehr stark an, wodurch eine Abschalt-  
ung vom Vielschicht-Kaltleiter geschwächte Komponenten oder Schalt-  
ung von Überstromen wirksam geschützt werden kann. Nach Be-  
seitigung des Fehlerzustands, aus dem der hohe Strom resul-  
tiert, kühlt der Vielschicht-Kaltleiter ab und erreicht wie-  
der einen niedrigen ohmschen Widerstand. Keramische Viel-  
schicht-Kaltleiter haben aufgrund der Parallelschaltung eines  
Vielzahl von Einzelwiderständen den Vorteil, daß sie einen  
sehr niedrigen Bauteilwiderstand bei niedrigen Temperaturen  
aufweisen, den sie zuverlässig auch nach mehrmaligen Anstrei-

WO2004/0106

PCT/JP2004/06

7

gen und Abfallen des durch den Kaltleiter fließenden Stroms  
umher wieder erreichen.

- Bei der Ausführung der erfindungsgegenständlichen Bauelemente als  
5 Vielschicht-Kaltleiter können insbesondere auch Materialien  
für den Körper 12, Beispielsweise, die chemische Verbindungen von  
Wolfram darstellen. Insbesondere können in Wolfram, Wolfram-  
kerbid oder auch Wolframtrioxid, solche Wolfram-Eisetzungen  
bzw. -Verbindungen haben den Vorteil, daß die Oxidation von  
10 Wolfram gehemmt aber nicht ganz verhindert wird, so daß der  
notwendige Sperrschichtabbau auch wie vor stattfinden kann  
und trotzdem eine hohe Leitfähigkeit innerhalb der Elektro-  
den-schicht gewährleistet ist.
- 15 In einer ersten Ausführungsform der Erfindung können die  
elektroden-schichten einen schichtförmigen Körper einschließen,  
an dessen Ober- und Unterseite jeweils eine Schutzschicht an-  
geordnet ist.
- 20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die in  
den Elektroden-schichten angeordneten Körper auch von einer  
Schutzschicht umhüllte Partikel sein. Diese Ausführungsform  
der Erfindung ermöglicht die Verwendung von Pulvern, die eine  
Vielzahl von solchen Partikeln enthalten, zur Herstellung der  
25 Elektroden-schichten, wodurch die Anwendung der bekannten  
Siedeschmelzverfahren ermöglicht wird. Daraus resultiert der  
Vorteil, daß für das Aufbringen der Elektroden-schichten auf  
den keramischen Grundfolien bzw. deren weiteren Verarbeitung  
keine neuen Techniken entwickelt werden müssen.
- 30 Bei der Verwendung von umhüllten Partikeln in der Elektroden-  
schicht von Vielschicht-Kaltleitern ist es darüber hinaus  
vorteilhaft, wenn die Elektroden-schicht neben den Partikeln  
noch ein Edelmetall wie Silber oder Palladium enthält, so daß  
35 auch bei partieller Oxidation der für den Sperrschichtabbau  
verantwortlichen Elektrodenkomponenten im Kern der Partikel  
eine hohe Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden-schicht ge-



Wolfram

PT20040206

8

abschleibt ist. Eine Hitzeschicht eines Vielkorn-  
Materialelement kann z. B. zu 10 Gew.-% aus beschichtetem Mo-Fen-  
pulver und zu 90 Gew.-% aus einer Mischung aus Silber und  
Tellurium bestehen.

- 5 Des weiteren kann die Schutzschicht wenigstens zwei Teil-  
schichten aufweisen, die unterschiedliche Materialien enthal-  
ten. Beispielsweise kommt es in Betracht, ein Pulver für die  
Elektrodenbeschichten zu verwenden, dessen Partikel in ihrem  
10 Kern im wesentlichen aus Wolfram bestehen, wobei der Kern des  
Partikel von einer Silberschicht umhüllt ist. Die silberhal-  
tige Füllung wiederum ist von einer zweiten Hülle umhüllt,  
die Platin enthält. Eine solche als Doppelschicht ausgeführte  
Schutzschicht hat den Vorteil, daß sich während des Aufbaus  
15 prozessual beim Sintern des Bauelements aus dem Silber und dem  
Platin eine Legierung bilden kann, die bei einer höheren Tem-  
peratur als Silber (Silber schmilzt bei ca. 960 °C) schmilzt,  
wodurch ein teilweiser Schutzschichtabbau verhindert werden  
kann. Die Schutzschicht erlaubt dadurch nicht den Zutritt von  
20 zuviel Sauerstoff zum Wolfram im Kern des Partikels.

- Ein für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Vielkornbaue-  
lement geeignetes Pulver kann beispielsweise durch Umhüllen  
von Partikeln eines geeigneten Metalls mit einer Edelmetall-  
25 schicht mittels eines physikalischen Verfahrens hergestellt  
werden. Als physikalisches Verfahren zur Herstellung von Pul-  
vern, deren Partikel umhüllt sind, können beispielsweise  
Sputtern oder auch Aufdampfen in Betracht. Dabei muß jedoch  
30 beachtet werden, daß die Partikel des Pulvers während des  
Aufdampfens bzw. Sputterns bewegt werden müssen, so daß sie  
allseitig beschichtet werden.

- Por- oder siliziumhaltige Gläser als Schutzmaterial können in-  
15 stead einer Schutzschicht durch chemische Verfahren wie CVD  
oder PVD auf ein Pulver aufgebracht werden.

## VORGANG

## FESTBEHALTEN

3

Bei Anwendungen des erfindungsgemäßen Viskositätsaufbaues als Piezoelement oder auch als Kondensator ist es vorteilhaft, wenn die Schutzschicht den Körper dicht umschließt. In diesem Fall ist eine Oxidation des Körpers unterbunden. Durch ein dichtes Umschließen des Körpers mit der Schutzschicht kann das Durchströmen von Sauerstoff, namentlich von Sauerstofftransport mittels Diffusion, weitgehend verhindert werden.

- Bei den genannten Verfahren zur Herstellung von Pulvern, deren Partikel unregelmäßig sind, entstehen Schutzschichten, die Poren aufweisen. Diese Poren können in vorteilhafter Weise den Zutritt von Sauerstoff zum Kern der Partikel erleiden und dadurch den Sauerstoffabzug in den Halbleiterschichten einsparen. Um jedoch andererseits den Zutritt von Sauerstoff zum Kern des Körpers zu verhindern, kann es vorteilhaft sein, die Schichtdicke der Schutzschicht so zu wählen, daß die Anzahl der Poren reduziert ist und somit der Zutritt von Sauerstoff auf das für den Sauerstoffabzug erforderliche Maß reduziert ist. Eine geeignete Dicke für die Schutzschicht beträgt auch in Hinblick auf ein zu verwendendes Siebdruckverfahren weniger als 5 µm.

- Des Weiteren ist es vorteilhaft, wenn die in dem Pulver, das in einer Paste zur Herstellung der Elektrodenabschichten verwendet wird, enthaltenen Partikel eine Ausdehnung von typischerweise 4 µm aufweisen. Gleichmäßig ist es vorteilhaft, wenn die Schutzschicht eine Dicke von ebenfalls typischerweise 4 µm aufweist. Solche Partikelabmessungen haben den Vorteil, daß die üblichen Siebe für das Siebdruckverfahren zum Auftragen von Elektrodenabschichten auf keramische Grundfolien verwendet werden können. Die üblichen Siebe haben typischerweise eine Maschenweite kleiner als 5 µm.

- Es sind aber auch andere Größenverhältnisse zwischen Partikel und Schutzschicht denkbar.

WU20060104

P200600100

10

Des weiteren gibt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Vielerschichtbauelements an, wobei die Sinterung der Schichten bei einer Temperatur von typischerweise oberhalb 800°C durchgeführt wird.

- 5 Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß die für viele Anwendungen bzw. Keramikmaterialien benötigten Sintertemperaturen erreicht werden können. Darüber hinaus können aufgrund der erfindungsgemäßen Schutzschicht für das Metall des Sockers preiswerte Metalle in Betracht.

Darüber hinaus ist ein Verfahren zur Herstellung eines Vielschichtbauelements vorteilhaft, wobei die Sinterung des Schichtsystems in einer Atmosphäre erfolgt, bei der der Sauerstoff-/Körpergewichtspartialdruck des Gleichgewichts Körpermetall/Körperkeramikoxyd überschritten ist. Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß mit erhöhtem Sauerstoffdruck, beispielsweise mit Luft, beim Sintern gearbeitet werden kann, wodurch die Porositätsreduzierung zur Herstellung des Bauelements entscheidend vereinfacht wird. Beispielsweise kann bei Verwendung von Wolfram als Metall für den Körper bei einer Sauerstoffatmosphäre gearbeitet werden, welche den Gleichgewichtspartialdruck Wolfram/Wolframdioxid überschreitet.

- 25 Dadurch kann der für viele Keramiken erforderliche hohe Sauerstoffanteil der Sinteratmosphäre zugeführt werden, wobei die Schutzschicht des und des Metalls, beispielsweise Nitrats, wirksam vor dem hohen Sauerstoffpartialdruck schützt.

- 30 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und den dazu gehörigen Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt beispielhaft ein erfindungsgemäßes Vielschichtbauelement in perspektivischer Darstellung.

- 35 Figur 2A zeigt das Zerkleinern eines Pulvers, welches zur Herstellung von Elektrodenabschichten in der Erfindung

WU 2004/04

PCT/JP02/01360

11

gemäßen Auslenkung verwendet werden kann, im schematischen Querschnitt.

Figur 2B zeigt einen Partikel gemäß Figur 2A, dessen Schutzschicht Poren aufweist.

Figur 3 zeigt beispielhaft den Aufbau einer Elektrode aus Sicht eines erfindungsgemäßen Bauelements in schematischem Querschnitt.

Figur 1 zeigt ein Bauelement in perspektivischer Darstellung. Es wird hergestellt durch Einlegen eines Stapels von übereinanderliegenden Größfolien und Elektrodenaufbauten auf eine Oberfläche einer Größfolie und dann in den für die Elektrode vorgesehenen Bereich eine Elektrodenpaste aufgebracht. Dazu eignen sich eine Reihe von insbesondere Dickschichtverfahren, vorzugsweise Aufdrucken, beispielsweise mittels Siebdruck. Zunächst im Bereich einer Kante der Größfolie oder nur im Bereich einer Reihe der Größfolie verläuft ein nicht von Elektrodenpaste bedeckter Oberflächensbereich. Möglich ist, es auch, die Elektrode nicht als flächige Schicht aufzubringen, sondern strukturiert, gegebenenfalls als durchbrochenes Muster.

Die Siebdruckpaste besteht z.B. aus metallischen, metallischen Wolfram oder eine Wolframverbindung umfassenden Partikeln zur Herstellung der gewünschten Leitfähigkeit, vorzugsweise anorganischen Partikeln zur Anpassung der Schwindungscharakteristika der Elektrodenpaste an die des Keramik und einem ausbreitbaren organischen Bindemittel, um eine Porosität der keramischen Masse bzw. einen Porengehalt der Größkörper zu gewährleisten. Dabei können Partikel aus reinem Wolfram, Partikel aus Wolframoxiden, Wolframverbindungen oder gemischte Partikel aus Wolfram und anderen Metallen verwendet werden. Die Partikel sind dabei von einer erfindungsgemäßen Schutzschicht umhüllt (vergleiche Figur 2A und B). Bei keramischen Vielschichtbauelementen, die einer nur geringen mechanischen

W02000004

PT18000106

12

Belastung ausgesetzt wird, ist es auch möglich, in der Elektrodespaste auf die keramischen Anteile ganz zu verzichten.

Anschließend werden die bedruckten Grünfolien in einer gewünschten Anzahl zu einem Folienstapel übereinandergeschichtet, daß (event.) Keramikschichten und Elektroden-schichten alternierend übereinander angeordnet sind.

- 13 Anschließend wird der auf Grund des Bindens noch formelastische Folienstapel durch Pressen und gegebenenfalls Durchschneiden in die gewünschte äußere Form gebracht. Ihm wird die Keramik gesintert, was einen mehrstufigen Prozeß umfassen kann. Die endgültige Sinterung, bei der die Keramik bis zu vollständiges bzw. bis zur gewünschten Verdichtung auskugelnfort, liegt in der Regel zwischen 800 und 1300°C.

Nach der Sinterung entsteht aus den einzelnen Grünfolien-schichten ein monolithischer keramischer Schichtstapel 1, der einen festen Verbund der einzelnen von Keramikschichten gebildeten Elektroden-schichten 2 aufweist. Dieser feste Verbund ist auch an den Verbindungsstellen Keramik/Elektrode/Keramik gegeben. Im Schichtstapel 1 sind alternierend Dielektrikumschichten 3 und Elektroden-schichten 4 übereinander angeordnet. An zwei einander gegenüberliegenden

- 25 Seiten des Bauelementes werden nun Außenelektroden 6 erzeugt, die jeweils mit jeder zweiten Elektroden-schicht 4 in elektrischen Kontakt stehen. Das kann beispielsweise durch eine Metallisierung, Schmelzwasser aus Silber auf der Keramik erzeugt werden, beispielsweise durch stromlose Abscheidung. Diese kann anschließend galvanisch verschickt werden, z.B. durch Aufbringen einer Schichtfolge Ag/Ni/Sn, dadurch wird die Lötbarkeit auf Platinen verbessert. Es sind jedoch auch andere Möglichkeiten der Metallisierung beziehungsweise der Erzeugung der Elektroden-schichten 6 geeignet.

26

WO 01/00000

PCT/DE92/01000

13

Durch die Verwendung von umhüllte Wolframdrähte, gemäß Figur 2 enthaltenden Elektrodenanschlüssen in Verbindung mit einer Halbleiter-Keramik werden folgende Vorteile erreicht:

- 5 a Verminderung der Oxidation dadurch Verminderung der Volumenveränderung
- b Verbesserung der Haftfestigkeit zur Keramik
- c Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch weniger Oxidation
- 10 d bessere Abbindefähigkeit für eine Außenmetallisierung aus einer Silber-Eindringpaste an Elektrodenanschlüssen
- e Die Ladungsverteilung innerhalb der Sonde wird vergleichsweise aufgrund einer verbesserten Homogenität durch weniger Oxidation.
- 15 f der Sperrschichtabbau wird durch Wolfram in Verbindung mit Halbleiter-Keramik erreicht; Herstellung eines glatten Kontakts

Die Erfindung beschränkt sich aber nicht auf Halbleiter-Kontakte mit wolframhaltigen Elektrodenanschlüssen, sondern ist vielmehr auch auf andere Arten von elektrochemischen Bauelementen anwendbar, wie beispielsweise auf Kondensatoren oder Piezoelemente, bei denen vorzugsweise Perovskitkeramiken Anwendung finden oder auch auf Halbleiter in Verbindung mit Spinell-Keramiken. Darüber hinaus können als erfindungsge-  
 20 mäßige Bauelemente auch solche in Betracht, bei denen die Keramikschichten eine Zirkoxid-Keramik enthalten und die dadurch als Verstärker geeignet sind. Darüber hinaus kann das erfindungsge-  
 30 mäßige Bauelement als Halbleiter verwendet werden, falls bei den Dielektrikum-schichten Bariumtitanat-Keramiken mit den Zusätzen Barium, Titan, Calcium, Strontium oder Blei bzw. weitere Dotierelemente verwendet werden.

Figur 1a zeigt einen Körper 4 in Form eines Ventils, der von einer Schutzschicht 5 umhüllt ist, die den Partikel dicht umschließt. Um für die Anwendung in Vielzahl-Halbleitern notwendige partielle Oxidation zu erreichen, können poröse

WU01000104

PCT/JP02/01340

14

- Schutzschichten erzeugt bzw. kann die Schichtstärke der Schutzschicht angepasst werden, die dem Zutritt von kleinen Mengen Sauerstoff zum Körper 4 erlaubt. Figur 2B zeigt einen weichen Partikel, dessen Schutzschicht 5 Poros 7 aufweist.
- Der Körper 4 kann beispielsweise aus Wolfram bestehen, während die Umhüllung 5 aus Palladium als Schutzmaterial besteht.
- Figur 3 zeigt eine Elektrodenstruktur 3, bei der der Körper 4 die Form einer Schicht aufweist, die an der Ober- und an der Unterseite mit einer Schutzschicht 5 bedeckt ist. Die Schutzschicht 5 kann beispielsweise aus Palladium bestehen, während der Körper 4 Wolfram enthalten kann.
- Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die dargestellten Ausführungsbeispiele, sondern wird in ihrer allgemeineren Form durch Patentanspruch 1 definiert.

WO 02/09106

PCT/00/01344

15

## Patentansprüche

1. Halbleitendes Vielschichtbauelement
  - mit einem Schichtabsatz (1) mit übereinanderliegenden Elektrischen Schichten (2), welche ein keramisches Material umfassen, und
  - mit darüberliegenden, elektrisch leitfähigen Elektroden-schichten (3),
  - bei den wenigstens eine Elektroden-schicht (3) einen Körper (4) enthält, der von einer Schutzschicht (5) bedeckt ist,
  - bei den der Körper (4) ein Metall enthält und
  - bei den die Schutzschicht (5) ein Schutzmaterial enthält, das die Oxidation des Körpermetalls verlangsamt.
2. Bauelement nach Anspruch 1, das durch Gasseinwanderung von keramischen Grundstoffen und Elektroden-schichten (3) hergestellt ist.
3. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Schutzmaterial so gewählt ist, daß es bei der Sinterung bei Temperaturen >800°C die Oxidation des Körpermetalls verlangsamt.
4. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Metall des Körpers ein unedles Metall ist.
5. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Schutzmaterial ein Edelmetall ist.
6. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Metall des Körpers Wolfram, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan oder Chrom ist.
7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Schutzmaterial Gold, Silber, Platin oder Palladium ist.



Wichtige

PCT/DE2004/000160

16

8. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem der ohmsche Widerstand der Dielektrikumschichten (2) einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist.
9. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Elektrodenabschichten (3) Wolframoxid oder Wolframbisulfid enthalten.
10. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem der Körper (4) eine Schicht ist, die auf wenigstens einer Seite mit einer Schutzschicht (5) bedeckt ist.
11. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem der Körper (4) ein von einer Schutzschicht (5) umhüllter Partikel ist.
12. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem die Schutzschicht (5) wenigstens zwei Teilschichten aufweist, die unterschiedliche Materialien enthalten.
13. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 oder 12, bei dem die Elektrodenabschichten (3) aus einem Pulver hergestellt sind, dessen Partikel durch ein chemisches oder physikalisches Verfahren mit einem Schutzmaterial umhüllt sind.
14. Bauelement nach Anspruch 12 oder 13, bei dem die Schutzschicht (5) den Körper (4) dicht umschließt.
15. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 bis 13, bei dem die Schutzschicht (5) Poren (?) aufweist.
16. Bauelement nach einem der Ansprüche 11 bis 15, bei dem der Partikel eine Abmessung von maximal 5 µm aufweist und bei dem die Schutzschicht (5) eine Dicke von maximal 5 µm aufweist.

Vorzugsform

PCT-Beschreibung

17

17. Realisiert nach einem der Ansprüche 1 bis 16, bei dem an Außenflächen des Schichtstapels (1) Außenelektroden (6) angeordnet sind, die mit Elektrodenabschichten (3) kontaktiert sind.

8

16. Ausweisend nach Anspruch 17, bei dem benachbarte Elektrodenabschichten (3) mit verschiedenen ALN-Schichtelektroden (6) kontaktiert sind.

15. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Vielerschichtbauelements nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die Sinterung der Gräufelins und Elektrodenabschichten (3) bei einer Temperatur > 800°C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Sinterung in einer Sauerstoffatmosphäre erfolgt, bei der der Wasserstoff-Gleichgewichtspartialdruck des Gleichgewichtes Metall/Metalloxid überwunden ist.

W D 2004/04

PL 2004/04

1/1

FIG 1

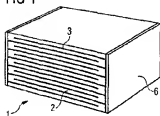


FIG 2A



FIG 2B



FIG 3

